PRODUCTION OF ULTRAHIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE

Publication number: JP7118326 Publication date: 1995-05-09

Inventor: KAWASHIMA RIICHIRO: NAKAMURA HIROFUMI:

IWADE SHINJI

Applicant:

MITSUBISHI CHEM CORP Classification:

- international: C08F4/69: C08F4/60: C08F8/00: C08F10/02: C08F4/00: C08F8/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/02

- European: Application number: JP19930290059 19931026

Priority number(s): .IP19930290059 19931026

Report a data error here

Abstract of JP7118326

PURPOSE:To produce an ultrahigh-mol.-wt. polyethylene using a new catalyst system different from those conventionally used. CONSTITUTION:A granular or powdered ultrahigh-mol.-wt. polyethylene having a wt. average mol.wt. of 1X10<6> or higher and a density of 0.930-0.950g/cm<3> is obtd. by polymerizing ethylene at 70 deg.C or lower in the presence of a catalyst contg. at least a chromium compd., an amine or a metal amide, and an alkylaluminum compd.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118326 (43)公開日 平成7年(1995) 5月9日

(51) Int.CL.4	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示簡所
COSF 4/69	MFG			
10/02	MJG			

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 5 頁)

(21)出願番号	特顧平5-290059	(71)出顧人	000005968
			三菱化学株式会社
(22)出願日	平成5年(1993)10月26日		東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
		(72)発明者	川島理一郎
			岡山県倉敷市潮道三丁目10番地 三菱化成
			株式会社水島工場内
		(72)発明者	中村 宏文
			岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
			株式会社水島工場内
		(72)発明者	岩出 慎二
			岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
			株式会社水島工場内
		(74)代理人	介理士 岡田 数彦

^{(54) 【}発明の名称】 超高分子量ポリエチレンの製造方法

(57) 【要約】

【目的】従来法とは異なる新規な触媒系を使用した超高 分子量ポリエチレンの製造方法を提供する。

【構成】 重量半均分子量が1×10¹ 以上、密度が0・930-0.950g/cm¹であり、開始状化いしは お末板の形態をする妊癌分子量ポリエチレンの製造方 法であって、クロム系触媒として、少なくとも、クロム 化合物の上でミン又は全属アミドとアルキルアルミニウム 化合物の組み合わせから成る機様系を使用し、70℃以 下の反応風度でエチレンの重合反配を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が1×10°以上、密度 が0.930~0.950g/cm3 であり、顆粒状な いしは粉末状の形態を有する超高分子量ポリエチレンの 製造方法であって、クロム系触媒として、少なくとも、 クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミ ニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、7 0℃以下の反応温度でエチレンの重合反応を行うことを 特徴とする報高分子量ポリエチレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、超高分子量ポリエチレ ンの製造方法に関するものであり、詳しくは、特定のク ロム系触媒を使用した超高分子量ポリエチレンの製造方 法に関するものである。

[0002]

「従来の技術」超高分子量ポリエチレンは、一般的に は、チグラー系触媒を使用したエチレンの重合反応で得 られ、汎用のポリエチレンに比し、耐衝撃性、耐摩耗 性、耐薬品性、引張強度などに優れているため、種々の 20 化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化 分野において注目されている。

[0003]

「毎明が解決しようとする課題」 本発明の目的は、従来 法とは異なる新規な触媒系を使用した超高分子量ポリエ チレンの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】すなわち、本発明の要旨は、重量平均分子 量が1×10⁶ 以上、密度が0.930~0.950g /cm3 であり、顆粒状ないしは粉末状の形態を有する 触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金 属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせか ら成る触媒系を使用し、70℃以下の反応温度でエチレ ンの重合反応を行うことを特徴とする超高分子量ポリエ チレンの製造方法に存する。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に おいては、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化 合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化 合物の組み合わせから成る触媒系を使用する。

【0006】本発明において、クロム化合物は、一般式 40 セトアルデヒド等が挙げられる。 CrXnで表される。但し、一般式中、Xは、任意の有 機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1~6の整 数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または 相互に異なっていてもよい。クロムの価数は0価ないし 6 価であり、上記の式中のnとしては2以上が好まし

[0007] 有機基としては、炭素数が顕常1~30の 各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カル ボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、βージケト 基およびアミド基などが例示れる。炭化水素基として は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アル キルアリール基、アラルキル基など等が挙げられる。無 機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基 が挙げられ、除性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙 げられる.

【0 0 0 8】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコ キシ塩、カルボキシル塩、8-ジケトナート塩、8-ケ トエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン 10 化物であり、具体的には、クロム(IV)tert-プトキシ ド、クロム(III) アセチルアセトナート、クロム(III) トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III) ヘキ サフルオロアセチルアセトナート、クロム (III) (2. 6.6-テトラメチル-3.5-ヘプタンジオナー b), Cr (PhCOCHCOPh): (何し、ここでP hはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、ク ロム(III) アセテート、クロム(III) 2-エチルヘキサ ノエート、クロム(III) ベンゾエート、クロム(III) ナ フテネート、Cr (CHa COCHCOOCHa)a 、塩 第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フ ッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0009】また、上記のクロム化合物と電子供与体か ら成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体 としては、窒素、酸素、リンメは確蓄を含有する化合物 の中から選択される。

【0010】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミ ン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリ ル、ピリジン、ジメチルビリジン、ジメチルホルムアミ 超高分子量ポリエチレンの製造方法であって、クロム系 30 ド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼ ン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、 イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリ ドン等が挙げられる。

> 【0011】酸素含有化合物としては、エステル、エー テル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、 具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テ トラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジ メトキシエタン、ジグライム、トリグライム、アセト ン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ア

> 【0012】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフ オスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリア ミド、トリエチルフォスファイト、トリプチルフォスフ ィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示され る。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメ チルスルフォキシド、テトラメチレンスルフォン、チオ フェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0013】従って、クロム化合物と電子供与体から成 る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、 ナート基、8-ケトカルポキシル基、8-ケトエステル 50 エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコー ル錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、 チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、Cェ Cl: · 3THF, CrCl: · 3dioxane, C rCl1 . (CH1 CO2 n-C4 H1) . CrCl2 · (CH3 CO2 C2H5), CrCl2 · 3 (1-C 3 Hr OH) , CrCl3 · 3 [CH2 (CH2) 3 C H (C2 H;) CH2 OH], CrCls · 3pyri dine, CrCls · 2 (1-Cs Hr NHz), [CrCla · 3 CHa CN] · CHa CN, CrCl 3 ・3 P P h 3 、 C r C l 3 ・ 2 T H F 、 C r C l 3 ・ 10 ゾール、ピロリジン等が例示される。 2 p v r i d i n e , C r C l 2 · 2 [(C2 Hs)2 N H1 , CrC12 . 2 CH2 CN, CrC12 . 2 [P (CH:) 2 Ph] 等が挙げられる。

【0014】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可 溶な化合物が好ましく、クロムのβージケトナート塩、 カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β -ケトカルボン酸塩、アミド鉗体、カルボニル鉗体、カ ルベン錯体、各種シクロベンタジエニル錯体、アルキル 錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カ 体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的に it, Cr (CO) a . (Ca H a) Cr (CO) a . (CO) 5 Cr (= CCH2 (OCH2)), (CO) Cr (= CCe Ha (OCHa)), CpCrCla (ここでCnはシクロペンタジエニル基を示す。)、(Cp* CrClCH₂)2 (ここでCp* はペンタメチル シクロペンタジエニル基を示す。)、(CH1)2 CrC 1等が例示される。

【0015】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に に、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好まし い。すなわち、エチレンの後述する好ましい重合反応に 従い、特定の接触能様でクロム系触媒を使用するなら ば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触 媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持 させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担 持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量 (担体と触媒成分の合計量) の増大と言う問題をも回避 することが出来る。

【0016】クロム系触媒に使用するアミンは、1級ま 40 【化1】 たは2級のアミンである。1級アミンとしては、アンモ*

R1 . A1 (OR2) . H. X. [0020] 式中、R1 及びR2 は、炭素数が通常1~ 15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同 ーであっても異なっていてもよく、Xはハロゲン原子を 表し、 $mは0 < m \le 3$ 、 $nは0 \le n < 3$ 、 $pは0 \le p <$ 3、 gは0≤g<3のそれぞれの数であって、しかも、</p> m+n+p+q=3 である数を表す。

【0021】上記のアルキルアルミニウム化合物として は、例えば、下記一般式(2)で示されるトリアルキル 50 【化2】

*ニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキ シルアミン、ペンジルアミン、アニリン、ナフチルアミ ン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミ ン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、 ジベンジルアミン、ピス (トリメチルシリル) アミン、 モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、 ピロール、2,5-ジメチルピロール、3,4-ジメチ ルビロール、3、4-ジクロロビロール、2、3、4、 5-テトラクロロビロール、2-アシルビロール、ビラ

【0017】本発明において、金属アミドは、1級また は2級のアミンから誘導される金属アミドであり、具体 的には、1級または2級のアミンとIA族、IIA族、 I I I B族および I V B族から選択される金属との反応 により得られるアミドである。斯かる金属アミドとして は、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルア ミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロ ピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス (トリメチルシリル) アミド、リチウムインドリド、ナ ルポニル錯体、カルベン錯体、シクロベンタジエニル錯 20 トリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピ ロライド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチル ピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミ ニウムトリピロライド等が挙げられる。

【0018】上記のアミン又は金属アミドの中では、2 級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミドメ はこれらの混合物が好適に使用される。2級のアミンと しては、ピロール、2,5-ジメチルピロール、3,4 -ジメチルピロール、3,4-ジクロロピロール、2. 3、4、5-テトラクロロピロール、2-アシルピロー 担持して使用することも出来るが、担体に担持させず 30 ルが特に好適であり、2級のアミンから誘導される金属 アミドとしては、アルミニウムピロライド、エチルアル **ミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド、** ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウム ピロライドが特に好適である。そして、ピロール誘導体 の中、ピロール環に炭化水表基を有する緑薄体が特に好 主しい.

> 【0019】本発明において、アルキルアルミニウム化 合物としては、下記一般式 (1) で示されるアルキルア ルミニウム化合物が好適に使用される。

... (1)

アルミニウム化合物、一般式(3)で示されるハロゲン 化アルキルアルミニウム化合物、一般式(4)で示され るアルコキシアルミニウム化合物、一般式(5)で水素 化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。な お、各式中のR1、XおよびR2の意義は前配と同じで ある。

[0022]

(4) 特別平7-118326

... (2)

... (3)

R13 A I

 R^1 , $A \mid X_{3-1}$ (mit 1. $5 \leq m < 3$)

R1 . A I (OR2) 3-1

(mは0<m<3、好まし<は1.5≤m<3) ... (4) R1 . A I H3 - a ... (5)

(mは0<m<3、好ましくは1.5≤m<3)

【0023】上紀のアルキルアルミニウム化合物の具体 例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアル ミニウム、トリイソプチルアルミニウム、ジエチルアル ミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシ 10 和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベ ド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。こ れらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアル キルアルミニウムが特に好ましい。

【0024】本発明において、エチレンの重合反応は、 上配の各触媒成分から成る触媒系を使用して密媒中で行 われる。クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当た り、通常 0. 1×10⁻³~5g、好ましくは1. 0×1 0-3~2gの範囲とされる。一方、アルキルアルミニウ ム化合物の使用量は、クロム化合物1g当たり、通常 0. 1 mm o 1以上であるが、触媒活性の観点から、5 20 であることが必要であり、斯かる反応条件の採用によ mmo1以上とするのがよい。そして、上限は、通常5 0mo 1 である。また、アミン又は金属アミドの使用量 は、クロム化合物1g当たり、通常0.001当量以上 であり、好ましくは0.005~1000当量、更に好 ましくは0.01~100当最の範囲とされる。

【0025】エチレンとクロム系触媒との接触は、クロ ム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触し ない能様で行うのが好ましい。斯かる能様によれば、超 高分子量ポリエチレンと同時に線状低密度ポリエチレン (L-LDPE) の原料モノマーとして有用な1-ヘキ 30 られので好ましい。 センを副生させることが出来る。

【0026】上記の特定の接触態様は、具体的には、 「アミン又は金属アミド」についてアミンを以て表した 場合、(1) アミン及びアルキルアルミニウム化合物を 含む溶液中にエチレン及びクロム化合物を導入する方 法、(2)クロム化合物およびアミンを含む溶液中にエ チレン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法 (3) クロム化合物を含む溶液中にエチレン、アミン及 びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(4) クロム化合物およびアミンを導入する方法、(5)クロ ム化合物、アミン、アルキルアルミニウム化合物および エチレンをそれぞれ同時かつ独立に反応器に導入する方 法などによって行うことが出来る。そして、上記の各容 液は、反応溶媒を使用して調製される。

【0027】なお、上記において、「クロム化合物とア ルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」と は、反応の開始時のみならず、その後の追加的なエチレ ン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様 が維持されることを意味する。

【0028】反応溶媒としては、プタン、ペンタン、ヘ キサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチル シクロヘキサン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽 ンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、 クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、ジクロロエ タン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の鎖状 塩素化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等 の塩素化芳香族能化水素などが使用される。これらは、 単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来 る。好ましい反応溶媒は、炭素数7以下の直鎖状飽和炭 化水素であり、特にはヘプタンが好ましい。

【0029】本発明において、反応温度は、70℃以下 り、顆粒状ないしは粉末状の形態を有する超高分子量ポ リエチレンを製造することが出来る。好ましい反応温度 は、0~60℃の範囲である。一方、反応圧力は、常圧 ないし250kg/cm2 の範囲から選択し得るが、通 常は、100kg/cm2の圧力で十分である。そし て、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは 0.5~6時間の範囲とされる。また、反応形式は、回 分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反 応時に水素を共存させるならば、触媒活性の向上が認め

【0030】本発明においては、エチレンの重合反応を 機律しつつ行うならば、生成する超高分子量ポリエチレ ンの粒径を顕飾することが出来るので好ましい。そし て、超高分子量ポリエチレンの粒径は、反応液からの回 収の容易性を考慮し、固液分離に相応しい範囲に顕简す るのがよい.

【0031】機栓方法としては、特に制限はなく、回転 羽根攪拌機、不活性気体を使用した吹き込み攪拌機、循 環ポンプ方式などが挙げられるが、通常は、回転羽根機 アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中にエチレン、 40 拌機が採用される。回転羽根攪拌機における攪拌翼の形 状としては、タービン型、ファンタービン型、湾曲羽根 ファンタービン型、プロペラ型、単純欄型 (平羽根翼 型)、門型、よろい戸型などを適宜選択することが出来 る。また、回転羽根攪拌機と共に必要に応じて邪魔板を 利用することも出来る。

> 【0032】回転羽根潜栓機を使用した場合、その搭律 速度 (剪断力) により、生成する超高分子量ポリエチレ ンの粒径が異なり、攪拌速度を速くすると粒径が小さく なり、機栓速度を遅くすると粒径が大きくなる。超高分 50 子量ポリエチレンの粒径としては、通常100~300

0 μmが好ましく、300~1000μmの範囲が特に 好ましい。従って、回転羽根機枠機の機幹速度(剪断 力) は、超高分子量ポリエチレンの粒径が上記の範囲と なる様に選択するのが好ましい。

【0033】具体的な機件速度は、機件翼の形状、翼 長、翼幅、羽根板角度、羽根板枚数、羽根板取付高さな どの攪拌糞に関する因子、重合反応器(オートクレー プ) 直径、反応液深さ、邪魔板幅、邪魔板枚数などの重 合反応器に関する因子、密度、粘度などの反応液に関す 求めることが必要がある。1段の単純欄型(平羽根翼 型) の場合は、一般的には、200~1000r.p. m. の範囲の機弁速度により、超高分子量ポリエチレン の粒径を100~3000 umの範囲に調節することが 出来る。

【0034】本発明において、重合反応によって生成し た超高分子量ポリエチレンは、反応液中から公知の固液 分離装置を用いて回収される。そして、副生した1-ヘ キセンは、蒸留精製手段により回収することが出来る。 [0035] 本発明の製造方法で得られる超高分子量ボ 20 あった。 リエチレンは、重量平均分子量が1×10°以上、好ま しくは5×10%以上、密度が0.930~0.950 g/cm[®] である。そして、重量平均分子量の最大値 は、通常、10×10°程度である。また、本発明の製 浩方法で得られる招高分子量ポリエチレンは、顆粒状な いしは粉末状の形態を有する。

【0036】本発明の製造方法で得られる超高分子量ポ リエチレンは、類粒状ないしは粉末状の形態故に、取扱 が容易であるばかりか、例えば、各種の熱可塑性樹脂中 にそのまま配合してフイラーとして使用することも出来 30 を行った後、濾過機によって反応液中の超高分子量ボリ る。勿論、溶融成形により、フイルム、成形品、繊維な どに加工して各種の用途に供することも出来る。

[0037]

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明 するが、本発明は、その要旨を招えない限り以下の実施 例に限定されるものではない。なお、以下の例におい て、重量平均分子量は、GPC (ゲルパーミェーシュン クロマトグラフ) によって測定し (装置: 「Water s GPC 150CV, カラム: TSK GHHXL* *-HT)、密度は、得られたポリマーをペレット状にし た後、密度勾配管法 (JIS K-7112 D法) に よって測定した。

[0038]

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更 に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限 り以下の実施例に限定されるものではない。

[0039] 宝熔侧1

150℃の乾燥器で加熱乾燥した2.4 リットルのオート る因子によって異なるため、予め、モデル実験によって 10 クレープを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。こ のオートクレープには破裂板を備えた触媒フィード管と 1段の単純標型 (平羽根製型) 潔を備えた後拌機を取り 付けておいた。n-ヘプタン(980m1)、ピロール 244mmol)のn-ヘブタン溶液、トリエチ ルアルミニウム (8.000mmol) のn-ヘプタン 溶液をオートクレープの胴側に仕込み、一方、触媒フィ ード管にn-ヘプタンにて溶液化したクロム(III) 2-エチルヘキサノエート (200mg, 0. 420mmo を住込んだ。n-ヘプタンの全体量は1リットルで

【0040】先ず、オートクレープを40℃に加熱し、 次いで、40℃でエチレンを触媒フィード管より導入し た。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物が オートクレーブ胴側に導入されてエチレンの低重合が閉 始された。攪拌速度を400 r. p. m. とし、全圧が 35 Kg/cm² となる迄エチレンを導入し、その後、 全圧を35Kg/cm²に、温度を40℃に維持した。 1時間後、オートクレープ中にエタノールを圧入して反 応を停止した。オートクレープの圧力を解除して脱ガス エチレンを回収した。超高分子量ポリエチレンの物性測 定の結果を表1に示した。

[0041] 家施例2

実施例1において、反応温度を60℃に変更した以外 は、実施例1と同様に操作して招高分子量ポリエチレン を製造した。超高分子量ボリエチレンの物性測定の結果 を表1に示した。

[0042] 【表1】

	実施例1	実施例2
重量平均分子量 (×10°)	10.2	8. 5
密度 (g/cm³)	0.932	0.947
形態	颗粒	颗粒
粒径範囲 (μm)	100~300	150~300

[0043]

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、従来法と は異なる新規な触媒系を使用した超高分子量ポリエチレ ンの製造方法が提供され、そして、本発明の製造方法で 得られる超高分子量ポリエチレンは、顆粒状ないしは粉 末状の形態を有しているため、取扱が容易である。